

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-104451  
(43)Date of publication of application : 20.04.1999

(51)Int.Cl. B01D 53/52  
B01D 53/77  
C10L 3/10

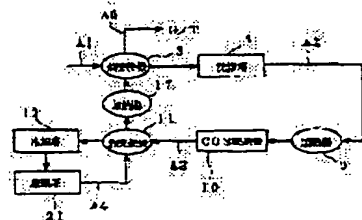
(21)Application number : 09-287864 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
(22)Date of filing : 03.10.1997 (72)Inventor : TATANI ATSUSHI  
SUZAKI MAKOTO  
KAGAWA SEIJI  
SERA TOSHIKUNI  
OKINO SUSUMU  
HONJO SHINTARO

## (54) PURIFICATION OF GAS AND APPARATUS FOR PURIFYING GAS

### (57)Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve heat efficiency by a method wherein heat is recovered from a formed gas before purification treatment by a heat exchanger, and then, after hazardous substances in the formed gas are removed by bringing the formed gas into gas-liq. contact with a cleaning liq. or an absorbing liq., it is heated again with the recovered heat in the heat recovering process.

**SOLUTION:** Heat of a gas A1 before treatment is recovered by means of a heat exchanger 3 and a gas A4 after purification treatment is heated with this heat to form a gas A5, which is fed into e.g. a gas turbine G/T of a complex power generation system. In addition, before H<sub>2</sub>S in the gas is absorbed and removed, impurities in the gas is removed in a cleaning tower 4. Then, the gas is heated in a heater 9 and, thereafter, COS in the gas are converted into H<sub>2</sub>S by means of a convertor 10. In this instance, the temp. condition in a heat recovery process is set under a condition where ammonium chloride does not separate out and stuck on the heat transmission face of a heat exchanger 3 and this setting is performed through a preheating process wherein the gas A4 introduced into the heat exchanger 3 is heated in advance in a heat exchanger 11 and a heater 17.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(11)特許出願公開番号

特開平11-104451

(43)公開日 平成11年(1999)4月20日

F I

127C

C

C10L 3/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 10 頁)

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 多谷 淳

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工株式会社内

(72)発明者 洲崎 誠

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 香川 晴治

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三浦 良和

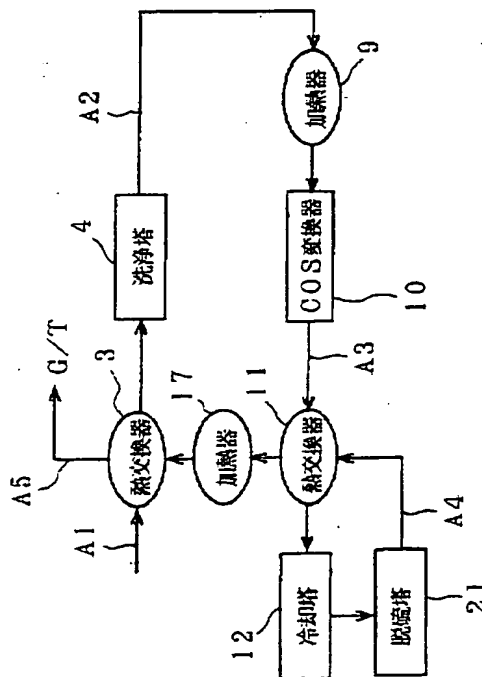
**最終頁に続く**

(54) 【発明の名称】 ガス精製方法及びガス精製装置

(57) 【要約】

【課題】 ガス化による生成ガスの湿式の精製方法であって、精製処理前のガスA 1から熱回収して精製処理後のガスA 4を再加熱する熱交換器3におけるスケールの問題を回避しつつ、高い熱効率を実現できるガス精製方法を提供する。

【解決手段】 加熱器 17 及び熱交換器 11 による予加熱工程を設けるとともに、熱交換器 3 による熱回収工程の温度条件を、熱交換器 3 の伝熱面にガス A 1 から塩化アンモニウムが析出して付着しない温度条件に設定する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 石炭や重質油などのガス化によって得られる生成ガスを精製するガス精製方法であって、熱交換器により精製処理前の生成ガスから熱回収する熱回収工程と、この熱回収工程の後に生成ガスを洗浄液又は吸収液と気液接触させることにより生成ガス中に含まれる有害物を除去する気液接触工程と、この気液接触工程を経た精製処理後の生成ガスを、前記熱回収工程で回収した熱で再加熱する再加熱工程とを有し、前記熱回収工程の温度条件が、前記熱交換器の伝熱面に前記生成ガスから塩化アンモニウムが析出して付着しない温度条件に設定されていることを特徴とするガス精製方法。

【請求項 2】 前記再加熱工程の前に、精製処理後の生成ガスを予め加熱する予加熱工程を設けたことを特徴とする請求項 1 記載のガス精製方法。

【請求項 3】 前記気液接触工程として、生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄する洗浄工程と、生成ガスを吸収液と気液接触させることにより生成ガス中に含まれる少なくとも硫化水素を吸収除去する脱硫工程とを有するとともに、前記洗浄工程の後に生成ガスを加熱する加熱工程と、この加熱工程の後に生成ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に変換する変換工程とを、前記脱硫工程の前に有し、さらに前記予加熱工程として、前記変換工程を経て前記脱硫工程に導入される前の生成ガスの熱で、精製処理後の生成ガスを加熱する工程が設けられたことを特徴とする請求項 2 記載のガス精製方法。

【請求項 4】 石炭や重質油などのガス化によって得られる生成ガスを精製するガス精製装置であって、前記生成ガスを洗浄液又は吸収液と気液接触させることにより前記生成ガス中に含まれる有害物を除去する気液接触塔と、この気液接触塔から導出された精製処理後の生成ガスを予め加熱する予加熱手段と、この予加熱手段を経た生成ガスを、前記気液接触塔に導入される精製処理前の生成ガスの熱で再加熱する再加熱用熱交換器と、を備えたことを特徴とするガス精製装置。

【請求項 5】 前記気液接触塔として、生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄する洗浄塔と、この洗浄塔の後流において生成ガスを吸収液に気液接触させることにより生成ガス中に含まれる少なくとも硫化水素を吸収除去する脱硫塔とを有するとともに、前記洗浄塔の後流において生成ガスを加熱する加熱器と、この加熱器の後流において生成ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に変換する変換器とを、前記脱硫塔の前流に備え、さらに前記予加熱手段として、前記変換器を出て前記脱硫塔に導入される前の生成ガスの熱で、前記脱硫塔を出た精製処理後の生成ガスを加熱する予加熱用熱交換器を備えたことを特徴とする請求項 4 記載のガス精製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、石炭ガス化プロセス等の生成ガスの湿式の精製技術に係わり、特に、熱効率向上のために生成ガスの冷却及び再加熱を行う熱交換器でのスケール発生の不具合が解決されたガス精製技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇、価格の高騰から、燃料の多様化が叫ばれ、石炭や重質油の利用技術開発が進められており、その一つとして、石炭や重質油をガス化してなる生成ガスを発電燃料や合成原料とする技術が注目されている。また、このような生成ガスによる発電は、石炭や石油による従来の火力発電に比較して効率が良いので、有限な資源の有効利用の点からも注目されている。

【0003】しかし、このような生成ガス（以降、生成ガスを単にガスと記載する場合がある。）には、数 100～数 1000 ppm の硫黄化合物（主に硫化水素）が含まれ、これは公害防止のため、或いは後流機器（例えばガスタービン等）の腐食防止等のため、除去する必要がある。この除去方法としては、例えば特開平 7-48584 号公報に示されるように、ガスを吸収液に気液接触させる湿式のガス精製技術が知られている。

【0004】なお、生成ガスに含まれる硫黄化合物としては、 $H_2S$ （硫化水素）の他に、100 ppm 程度の  $CO S$ （硫化カルボニル）が含有されているが、これは吸収液では除去できない。このため、この  $CO S$  を湿式のガス精製で除去するには、例えば特開平 1-223197 号公報に示されるように、吸収液とガスとの気液接触を行う脱硫塔の前流で、予め  $CO S$  を加水分解反応により  $H_2S$  に変換しておく必要がある。

【0005】また生成ガスには、硫黄化合物以外にも、例えば 100～1500 ppm 程度のアンモニア（ $NH_3$ ）と、例えば 100 ppm 程度の塩化水素（ $HCl$ ）等の有害物が含有されるので、さらなるクリーン化、又は材料の腐食防止等のためにはこれらになるべく前流で除去する必要がある。

【0006】そこで出願人は、脱硫塔の前流で生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄し上記不純物を除去する技術を提案している。なお、発明者らの知見によれば、 $HCl$  に代表されるガス中のハロゲン化合物などの不純物は、 $CO S$  を  $H_2S$  に変換する一般的な触媒の活性を害することが分っており、前記変換を行う  $CO S$  変換器に一般的な触媒を使用する場合には、このような活性低下を回避するため、前記洗浄塔を  $CO S$  変換器の前流に設けて予め前記不純物を洗浄除去する構成が好ましい。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上述したような湿式のガス精製技術では、なんら熱交換を行わな

れば洗浄塔や脱硫塔（又は、脱硫塔の前流に設けられる冷却手段）において生成ガスが冷却され、生成ガスの熱が大量に無駄になる。そこで、ガスタービン等に送られる処理後のガスをより高温状態に維持して高い熱効率を実現するために、洗浄塔や脱硫塔に導入される前の高温のガス（精製処理前のガス）から熱回収して脱硫塔を出た精製処理後のガスを加熱する再加熱用の熱交換器を設けることが当業者であれば当然に考えられる。

【0008】しかし従来では、このような熱回収の温度条件や、そのための熱交換器等の機器構成は、詳細には検討されておらず、発明者らの研究によれば、単に上述のような再加熱用の熱交換器を設ける構成では、実用上以下のような重大な問題があることが判明した。

【0009】すなわち、洗浄塔に導入される前のガスには、前述したように塩化水素やアンモニアがガスとして相当濃度含有されているが、これら成分は、図4に示す塩化アンモニウムの分解圧特性に基づいて所定の温度条件において塩化アンモニウム( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )として析出する。

【0010】そして、脱硫塔を出た精製処理後のガス温度は40℃程度と低いので、このガスをそのまま上記熱交換器に導入して熱交換を行ったのでは、上記熱交換器において精製処理前のガスが接触する伝熱面の最低温度は、当然塩化アンモニウムが析出する低い温度となる。

【0011】このため、上記熱交換器の伝熱面には、塩化アンモニウムが析出して付着しスケールとなり、長期間の運転によりこのスケールが堆積し、最悪の場合には熱交換器が閉塞されてしまう不具合が起こる可能性がある。したがって実用的には、このようなスケールの問題を回避すべく、頻繁な熱交換器のメンテナンス等が必要になるという問題がある。

【0012】そこで本発明は、ガス化による生成ガスの湿式の精製技術であって、上述したような熱交換器におけるスケールの問題を回避しつつ、精製処理前のガスより熱回収して高い熱効率を実現できるガス精製技術を提供することを目的としている。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、請求項1記載の発明によるガス精製方法は、石炭や重質油などのガス化によって得られる生成ガスを精製するガス精製方法であって、熱交換器により精製処理前の生成ガスから熱回収する熱回収工程と、この熱回収工程の後に生成ガスを洗浄液又は吸収液と気液接触させることにより生成ガス中に含まれる有害物を除去する気液接触工程と、この気液接触工程を経た精製処理後の生成ガスを、前記熱回収工程で回収した熱で再加熱する再加熱工程とを有し、前記熱回収工程の温度条件が、前記熱交換器の伝熱面に前記生成ガスから塩化アンモニウムが析出して付着しない温度条件に設定されていることを特徴とする。

【0014】また、請求項2記載のガス精製方法は、前記再加熱工程の前に、精製処理後の生成ガスを予め加熱する予加熱工程を設けたことを特徴とする。

【0015】また、請求項3記載のガス精製方法は、前記気液接触工程として、生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄する洗浄工程と、生成ガスを吸収液と気液接触させることにより生成ガス中に含まれる少なくとも硫化水素を吸収除去する脱硫工程とを有するとともに、前記洗浄工程の後に生成ガスを加熱する加熱工程と、この加熱工程の後に生成ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に変換する変換工程とを、前記脱硫工程の前に有し、さらに前記予加熱工程として、前記変換工程を経て前記脱硫工程に導入される前の生成ガスの熱で、精製処理後の生成ガスを加熱する工程が設けられたことを特徴とする。

【0016】また、請求項4記載のガス精製装置は、石炭や重質油などのガス化によって得られる生成ガスを精製するガス精製装置であって、前記生成ガスを洗浄液又は吸収液と気液接触させることにより前記生成ガス中に含まれる有害物を除去する気液接触塔と、この気液接触塔から導出された精製処理後の生成ガスを予め加熱する予加熱手段と、この予加熱手段を経た生成ガスを、前記気液接触塔に導入される精製処理前の生成ガスの熱で再加熱する再加熱用熱交換器と、を備えたことを特徴とする。

【0017】また、請求項5記載のガス精製装置は、前記気液接触塔として、生成ガスを洗浄液に気液接触させて洗浄する洗浄塔と、この洗浄塔の後流において生成ガスを吸収液に気液接触させることにより生成ガス中に含まれる少なくとも硫化水素を吸収除去する脱硫塔とを有するとともに、前記洗浄塔の後流において生成ガスを加熱する加熱器と、この加熱器の後流において生成ガス中の硫化カルボニルを硫化水素に変換する変換器とを、前記脱硫塔の前流に備え、さらに前記予加熱手段として、前記変換器を出て前記脱硫塔に導入される前の生成ガスの熱で、前記脱硫塔を出た精製処理後の生成ガスを加熱する予加熱用熱交換器を備えたことを特徴とする。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の一例を図面に基づいて説明する。図1は、本例のガス精製装置における主に前処理部の構成を示す図であり、図2は同装置における脱硫部及び石膏回収部の構成を示す図である。

【0019】まず、前処理部の構成及び動作について説明する。図示省略したガス化炉では、例えば石炭が空気又は酸素をガス化剤としてガス化され、一酸化炭素及び水素を主成分とした生成ガスAが発生する。このように石炭を原料とし空気や酸素をガス化剤としてなる生成ガスAには、通常、1000～1500ppm程度の $\text{H}_2\text{S}$ （硫黄化合物）と、100ppm程度の $\text{COS}$ （硫黄化合物）とが含まれ、さらに、100～1500ppm

m程度の $\text{NH}_3$ と、100ppm程度の $\text{HCl}$ が含有されている。

【0020】そして生成ガスAは、炉出口直後においては、通常1000℃～1300℃であるが、通常炉出口側に設けられた熱回収器（図示省略）によりある程度熱回収されて例えば420℃程度に冷却され、その圧力は例えば26atm程度である。この生成ガスAは、図1に示すように、まずサイクロン1とポーラスフィルタ2に順次導入され、比較的大径な粉塵と微細な粉塵とがそれぞれ分離除去される構成となっている。

【0021】ポーラスフィルタ2の後流には、熱交換器3（再加熱用熱交換器）が設けられ、ポーラスフィルタ2から導出されたガスA1の熱によって浄化された後のガスA4が加熱され、ガスA5として排出される構成となっている。なおガスA1は、この熱交換器3で逆に熱を奪われて、この場合最低280℃程度まで冷却される構成となっている。また、この熱交換器3におけるガスA4の入口温度は、この場合180℃程度の高温とされている。

【0022】なお後述するように、この熱交換器3による熱回収又は再加熱は本発明の熱回収工程或いは再加熱工程に相当し、この場合のガスA1の出口温度（280℃程度）やガスA4の入口温度（180℃程度）の温度設定は、熱交換器3の伝熱面に生成ガスA1から塩化アンモニウムが析出して付着しない温度条件である。

【0023】すなわち、熱交換器3においてガスA1が接触する伝熱面の最低温度は、上記温度設定より周知の熱伝達理論により計算可能であり、この場合最低でも230℃程度となる。そして、図4に示すような塩化アンモニウムの分解圧特性から分るように、伝熱面の温度が230℃以上に保持されれば、ガス中のアンモニア濃度等のばらつきにかかわらず、伝熱面の温度は塩化アンモニウムの露点温度以上に必ず維持されるために、伝熱面への塩化アンモニウムの析出は確実に起こらない。

【0024】そして、熱交換器3の後流には、ガスA2を後述の変換器10や脱硫塔21に導入する前に、洗浄液Bに気液接触させる洗浄塔4が設置されている。洗浄塔4は、この場合いわゆる充填式の気液接触塔であり、塔底部に貯留された水を主成分とする洗浄液Bが循環ポンプ5により吸上げられて、塔上部のスプレーパイプ6から噴射され、ガスA1と気液接触しつつ充填材7を経由して流下して再び塔底部に戻って循環する構成となっている。

【0025】この洗浄塔4では、ガスA1中に含有される溶解度の高い $\text{NH}_3$ や $\text{HCl}$ は、特にpH調整等を行わなくても相当量が洗浄液B中に吸収され、最終的には後述の排水Cとして系外に排出される。このため、最終的に得られる後述のガスA5は、 $\text{H}_2\text{S}$ とともに相当量の $\text{NH}_3$ や $\text{HCl}$ が吸収除去された、従来にないクリーンなものとなる。

【0026】なお、ガスA1中には通常 $\text{HCl}$ よりも $\text{NH}_3$ が多量に含まれているため、ならpH調整をしなければ、洗浄液Bはアルカリ性を示す。洗浄液Bがアルカリ性になると、 $\text{NH}_3$ の吸収性能が低下するばかりか、ガスA1中に含有される弱酸性の $\text{H}_2\text{S}$ も相当量が洗浄液B中に吸収され、排水Cに含有されることになる。硫黄化合物は排出規制が厳しく無害化处理が困難であるため、この場合には、排水Cの排水処理が大掛かりで高コストなものとなる問題が生じる。

10 【0027】この問題を解決するため本例では、洗浄塔4の洗浄液B中に硫酸等の酸Eを適宜供給してpH調整する構成としており、洗浄液BのpHを例えば弱酸性以下に保持する。これにより、排水Cに含有される $\text{H}_2\text{S}$ の量を抑制して、面倒な排水処理を回避できる。なおこの場合でも、 $\text{HCl}$ は強酸であるため、弱酸性領域であれば十分吸収可能である。

20 【0028】但し、 $\text{NH}_3$ をより完全に吸収除去するためには、pHを例えば強酸領域まで大きく低下させるのが好ましく、この場合には $\text{HCl}$ の吸収性能が低下するため、 $\text{HCl}$ と $\text{NH}_3$ の両者をより完全に除去するためには、主に $\text{NH}_3$ を吸収するための洗浄塔と、主に $\text{HCl}$ を吸収するための洗浄塔とを設けた、2塔式の構成とするのが好ましい。

30 【0029】また、このような単なる洗浄塔4によっては、ガスの冷却により発生する塩化アンモニウムのヒューム（サブミクロン粒子）が、完全には捕集困難であるので、このようなヒュームが洗浄塔4の後流側のガスに含有されることが問題となる場合には、この洗浄塔4の後流に上記ヒュームを除去する集塵器やフィルタなどを設置してもよい。

40 【0030】なおガスA1は、洗浄液Bとの接触で水分が飽和状態となるまで冷却され、この場合洗浄後のガスA2の温度は、140℃程度になる。またここで、洗浄液Bの一部は、この場合循環ポンプ5の吐出側から分岐する流路により抜き出され、排水Cとして系外に排出されるようになっている。また、洗浄液Bの循環経路のいずれかには、排水Cとして或いはガス中に含まれて持ち去られる分を補う量の補給水Dが適宜供給可能となっている。また、洗浄塔4の塔上部には、ガス中のミストを分離除去するミストエリミネータ8が設けられ、後流側に流出するいわゆる同伴ミストの量が低く抑えられる構成となっている。

50 【0031】次に、この洗浄塔4の後流には、図1に示す装置構成の系外から供給される高温蒸気等の熱エネルギーによりガスA2を加熱する加熱器9が設けられている。この場合ガスA2は、150℃程度まで加熱される。なお、このようなガスA2の加熱により、次のような利点を得られる。すなわち、後述の変換器10において、 $\text{COS}$ を $\text{H}_2\text{S}$ に変換する触媒に好ましいガス温度に調整でき、また、ガスA2中のミスト状の水分を蒸発さ

せて、このような水分により上記変換反応が阻害されることを回避できるので、後述の変換器10の性能を高度に実現できる。

【0032】次に、加熱器9の後流には、COSを $H_2S$ に変換する触媒が装填された変換器10が設けられ、生成ガスA2中のCOSのほとんどがここで $H_2S$ に変換されて、COSをほとんど含まないガスA3として排出される。なお、この場合の変換器10の触媒としては、この種の変換器に広く利用されている一般的な触媒が使用できる。というのは、この場合変換器10の前流に洗

浄塔4が設けられ、この種の触媒に有害なハロゲン（主に塩素）が予め除去されるためである。

【0033】なお、この変換器10の触媒としては、例えば特公昭63-11053号公報に示されたような触媒（酸化チタンをベースとしてLiやNaなどの添加剤を加えたもの）を使用してもよい。但し、酸化チタンをベースとするものは、一般的により高温（例えば、300℃程度）で高い性能を発揮するため、変換器10の前流でより高温にガスを加熱する必要があり、熱効率の点では好ましくない。

【0034】そこで本例では、この種の一般的な触媒のうち、図5に示すように比較的低温の150℃程度で性能がほぼ最高に達する触媒（例えばアルミナをベースとしてカリウムなどの添加剤が加えられたもの）を使用している。このような触媒とすれば、加熱器9の負担が比較的小さくて済み、系外から供給すべき水蒸気などのエネルギーが削減できる。

【0035】次にこの変換器10の後流には、熱交換器11（予加熱用熱交換器）が設けられ、変換器10から導出されたガスA3の熱によっても浄化された後のガスA4が加熱される構成となっている。なおガスA2は、この熱交換器11で逆に熱を奪われて、この場合120℃程度まで冷却される。一方ガスA4は、この場合、ここで140℃程度まで加熱される。

【0036】そして、熱交換器11の後流には、ガスA3を後述の脱硫塔21に導入する前に、冷却液B1に気液接触させる冷却塔12が設置されている。冷却塔12は、この場合いわゆる充填式の気液接触塔であり、塔底部に貯留された水を主成分とする冷却液B1が循環ポンプ13により吸上げられて、塔上部のスプレーパイプ14から噴射され、ガスA3と気液接触しつつ充填材15を経由して流下して再び塔底部に戻って循環する構成となっている。

【0037】この循環ポンプ13の循環ラインには、冷却液B1を工業用水等を冷媒として冷却する冷却器16が設けられ、ここでガスA3の熱が間接的に回収される。また、この冷却塔12においてガスA3は、冷却液Bとの接触で冷却され、例えば後述の脱硫塔21に導入するのに好ましい温度（40℃程度）とされる。

【0038】なおこの冷却塔12では、ガスA3中に残

留する不純物がある場合、この不純物の一部が冷却液B1に捕集除去されるという作用もある。そこで場合によっては、洗浄塔4と同様に、補給水を供給しつつ冷却液B1の一部を排出したり、pH調整用の薬剤を投入するようにしてもよい。

【0039】また、図1に示す本例の前処理部には、本発明の予加熱手段として、前述の熱交換器11に加えて加熱器17が設けられている。この加熱器17は、精製処理後のガスA4の排出ラインにおける熱交換器11の後流側に配置され、図1に示す装置構成の系外から供給される高温蒸気等の熱エネルギーによりガスA4をさらに加熱するものである。この場合ガスA4は、ここで前述の180℃程度まで加熱される。

【0040】次に、脱硫部の構成及び動作を図2により簡単に説明する。脱硫部は、主に脱硫塔21と再生塔22とよりなる。脱硫塔21は、前述の洗浄塔7と同様な気液接触塔であり、再生塔22の塔底部に貯留された硫化水素の吸収液Fが循環ポンプ23により吸上げられて、吸収液熱交換器24で冷却された後、塔上部のスプレーパイプ25から噴射され、ガスA3と気液接触しつつ充填材26を経由して流下する構成となっている。

【0041】また、吸収液Fと気液接触して $H_2S$ を除去されたガスA4（温度は42℃程度）は、ミストエリミネータ27により同伴ミストを除去された後、この脱硫塔21の塔頂部から排出され、前述の熱交換器11、加熱器17及び熱交換器3により加熱されて、処理後のガスA5となる。なお、ガスA5の圧力は例えば25.5atm程度、その温度はこの場合340℃程度となり、またその硫黄分（ $H_2S$ 及びCOSの濃度）は10ppm以下となる。

【0042】一方、再生塔22は、脱硫塔21の塔底部に貯留された吸収液Fが循環ポンプ28により吸上げられて、吸収液熱交換器24で加熱された後、塔上部のスプレーパイプ29から噴射され、塔内を上昇する吸収液Fの蒸気や吸収成分（オフガス）と接触しつつ充填材30を経由して流下する構成となっている。

【0043】この再生塔22の塔底部の吸収液Fは、リボイラ31において水蒸気Gにより加熱され、これにより、吸収成分である $H_2S$ がこの再生塔22においてガス側に放散されるようになっている。そして、この $H_2S$ を含むオフガスHは、ミストエリミネータ32においてミストを除去された後、再生塔22の頂部に設けられた還流部を経てより高濃度に $H_2S$ を含むオフガスH1（主成分 $CO_2$ ）として、後述の石膏回収部に送られる。

【0044】なおここで、再生塔22の頂部に設けられた還流部は、オフガスHが冷却器33により冷却されることにより生成され、タンク34に貯留されたオフガスHの凝縮液Iが、ポンプ35によりスプレーパイプ36から噴射されるもので、これによりオフガスH中の蒸気

がより多く液化し、液中の吸収成分である  $H_2S$  がより多く放散して、例えば体積パーセントで 20% 程度の高濃度の  $H_2S$  を含むオフガス H1 が得られる。

【0045】次に、石膏回収部の構成及び動作について簡単に説明する。本例の石膏回収部は、オフガス H1 を空気 J と反応させて含有される  $H_2S$  を燃焼させる燃焼炉 41 と、この燃焼炉 41 でオフガス H1 が燃焼してなる燃焼ガス H2 から  $SO_2$  (亜硫酸ガス) 等の硫黄酸化物を吸収除去して無害な排ガス H3 として排出する湿式石灰石膏法による脱硫装置とを組合せたものである。

【0046】脱硫装置は、 $H_2S$  が燃焼してなる  $SO_2$  を高濃度を含む燃焼ガス H2 を、内部に供給されたカルシウム化合物を含有するスラリー K と気液接触させて排出する反応器 42 と、この反応器 42 内のスラリー中に酸化用空気 L を多数の微細気泡として吹込む空気供給手段 (図示略) と、反応器 42 から抜き出されたスラリー M (石膏スラリー) を固液分離する遠心分離機等の固液分離手段 44 とを備える。

【0047】なお、図 2 において符号 46 で示すものは、燃焼ガス H2 を  $SO_2$  等の吸収に好ましい温度に冷却する冷却器である。また、固液分離手段 44 における固液分離により生成した分離水 M3 は、反応器 42 内のスラリーを構成する水分として、この場合反応器 42 内に直接戻されている。

【0048】ここで反応器 42 は、具体的には、例えば塔底部に酸化用空気 L が吹込まれるスラリータンクを有し、燃焼ガス H2 が流通する塔上部に、スラリータンク内のスラリーが噴射される充填式、スプレー式、又は液柱式等の気液接触部を備えた、スラリー循環式のいわゆる吸収塔により構成できる。いずれにしても反応器 42 では、主に  $SO_2$  が吸収され、二水石膏が生成される。

【0049】なお、石膏加熱装置 45 (石膏加熱工程) を設けて、固液分離手段 44 により得られた固形分 M1 (二水石膏の石膏ケーキ) を  $120^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  程度まで加熱して半水石膏 M2 としてもよい。

【0050】次に、上記ガス精製装置により実施される本発明のガス精製方法の要部について、図 3 を参照しつつ説明する。なお図 3 は、本例の装置構成の要部のみを簡略的に示した図である。

【0051】本例において、処理前の生成ガスから熱回収して処理後のガスを再加熱する本発明の熱回収工程及び再加熱工程は、図 3 から分るように、熱交換器 3 により実現されている。すなわちこの場合、処理前のガス A1 の熱が熱交換器 3 により回収され、この熱で精製処理後のガス A4 が加熱されて、最終的に  $340^\circ\text{C}$  程度のガス A5 として、例えば複合発電システムのガスタービンに供給される。

【0052】また、ガス中の  $H_2S$  を吸収除去する本発明の脱硫工程は、脱硫塔 21 により実現されている。なお本例の場合には、この脱硫工程に先立って、ガス中の

アンモニアや塩化水素等の不純物を除去する洗浄工程が洗浄塔 4 において実施され、またこの洗浄工程の後にガスを加熱する加熱工程が、加熱器 9 により実施され、さらにその後、ガス中の COS を  $H_2S$  に変換する変換工程が変換器 10 において実施される。

【0053】そして本例では、前述のように熱交換器 3 による熱回収工程の温度条件が、熱交換器 3 の伝熱面に塩化アンモニウムが析出して付着しない条件に設定されている。すなわちこの場合には、熱交換器 3 に導入される精製後のガス A4 が、予め熱交換器 11 及び加熱器 17 により  $180^\circ\text{C}$  程度に加熱される予加熱工程が設けられている。このため、一般的な熱交換器の仕様に基づいた発明者らの計算 (電熱面材料の肉厚方向における熱伝達速度と、温度勾配などの一連の計算) によれば、熱交換器 3 から導出される精製処理前のガス A1 の温度が  $280^\circ\text{C}$  程度となるように温度設定すれば、熱交換器 3 の生成ガス A1 側の伝熱材表面の温度は最低でも  $230^\circ\text{C}$  程度に維持され、塩化アンモニウムの析出は確実に起こらない。

【0054】本例のガス精製技術によれば、以下のような実用上優れた効果が得られる。

(1) すなわち、精製処理前の生成ガス A1 から熱回収して精製処理後のガス A4 を加熱する再加熱用の熱交換器 3 の伝熱面において塩化アンモニウムの析出が起こらないので、この熱交換器 3 におけるスケールによる不具合が発生せず、それを防止するための頻繁なメンテナンス等が不要になる。

【0055】(2) しかも、精製処理後のガス A4 を予め加熱する予加熱手段 (熱交換器 11 及び加熱器 17) により実施される予加熱工程が設けられているため、上記の如く塩化アンモニウムの析出を回避しつつ、精製処理後のガスを最終的に  $340^\circ\text{C}$  程度の高温とすることができ、湿式の精製方法又は装置でありながら高い熱効率が得られる。

【0056】なお、脱硫塔から出たガスをそのまま再加熱用の熱交換器に導いて精製処理前のガスの熱で加熱するような単純な構成であれば、再加熱後のガスの温度を高温に維持しつつ、塩化アンモニウムの伝熱面への析出が起こらない温度条件とすることは明らかに不可能である。というのは、脱硫塔の吸収液が炭酸ガスなどの有用成分を吸収しないで硫化水素を選択的に吸収する性能を実用的な高レベルに維持するためには、脱硫塔の温度条件は  $40^\circ\text{C}$  程度の低温とする必要があり、その結果脱硫塔で脱硫処理された後の生成ガスも  $40^\circ\text{C}$  程度の低温となっているためである。

【0057】(3) また本例では、前述の予加熱工程を実施する予加熱手段として、変換器 10 (変換工程) を経て脱硫塔 21 (脱硫工程) に導入される前の生成ガス A3 の熱で、精製処理後の生成ガス A4 を加熱する熱交換器 11 が設けられている。このため、本例のように変

10

20

30

40

50

換器 10 (変換工程) における変換触媒の活性維持等のために、洗浄塔 4 (洗浄工程) を経て冷却された生成ガス A2 が加熱器 9 (加熱工程) により加熱される場合において、この加熱によりガス中に蓄えられた熱エネルギーがその後有効利用されることになり、予加熱のために別途系外から供給すべきエネルギー (即ち、この場合加熱器 17 の負荷) が格段に削減できるという利点が得られる。

【0058】すなわち、本例の場合熱交換器 11 がなければ、ガス A3 の熱が冷却塔 14 における水分の蒸発に費やされて無駄になるとともに、一方では、加熱器 17 においてガス A4 の温度を 40℃程度の低温から 180℃程度まで昇温させる必要が生じてその負荷が格段に増加するが、本例では熱交換器 11 があることによって、このようなエネルギーの無駄が回避されて格段の省エネが図られる。

【0059】なお、本発明は上記形態例に限られず各種の態様がありうる。例えば、本発明の熱回収工程における具体的な温度条件は、上述したような温度設定 (高温側ガスの出口温度が 280℃程度で、低温側ガスの入口温度が 180℃程度) に限定されない。例えば、ガス化炉が酸素をガス化剤とするものに限定される場合には、生成ガス中のアンモニア濃度は常時低い (100ppm 程度) ので、それに応じて上記温度設定を下方修正することができる。いずれにしても、本発明の温度条件の設定は、図 4 に示すような塩化アンモニウムの分解圧特性に基づいて、処理前のガスから熱回収を行う熱交換器 (例えば図 1 の熱交換器 3) の伝熱面の表面温度が、塩化アンモニウムの露点温度以下にならないようにガス温度などを管理するものである。

【0060】また、上記温度条件の管理方法としては、上述の形態例のように最悪の条件を考慮した一定値に管理する方法でもよいが、例えば処理前のガス中のアンモニア濃度や塩化水素濃度をセンサにより検知し、前記熱交換器の伝熱面の表面温度がこれに応じた最適温度になるように、予加熱手段の加熱量などを操作してガス温度を制御するような態様もあり得る。なおこの際、前記伝熱面の表面温度 (或いは、この表面温度を検知するためのガス温度) を測定する温度検出手段としては、熱電対などの熱電温度計や、半導体サーミスタなどの抵抗温度計など、各種の周知の温度センサが使用できることは、いうまでもない。

【0061】また本発明は、石灰石膏法による脱硫処理 (除去した硫化水素から石膏を回収する態様) を採用せず、脱硫塔において吸収された硫黄分 (硫化水素) から硫黄単体を回収する態様でもよいことはいうまでもない。

【0062】

【発明の効果】請求項 1 記載のガス精製方法では、処理前の生成ガスの熱が熱交換器により回収され、この熱で精製処理後の生成ガスが加熱されて、最終的に高温の生

成ガスとして、例えば複合発電システムのガスタービンに供給される。そして、前記熱交換器による熱回収工程の温度条件が、熱交換器の伝熱面に塩化アンモニウムが析出して付着しない温度条件に設定されている。

【0063】これにより、精製処理前の生成ガスから熱回収して精製処理後の生成ガスを加熱する再加熱用の熱交換器の伝熱面において塩化アンモニウムの析出が起らないので、この熱交換器におけるスケールによる不具合が発生せず、それを防止するための頻繁なメンテナンス等が不要になる。

【0064】しかも、請求項 2 記載のガス精製方法では、精製処理後の生成ガスを予め加熱する予加熱工程が設けられているため、上記の如く塩化アンモニウムの析出を回避しつつ、精製処理後の生成ガスを最終的に例えば 340℃程度の特に高温とすることができ、湿式の精製方法でありながら高い熱効率が得られる。

【0065】また、請求項 3 記載のガス精製方法では、上記予加熱工程を実施する工程として、COS の変換工程を経て脱硫工程に導入される前の生成ガスの熱で、精製処理後の生成ガスを加熱する工程が設けられている。このため、前述の形態例のように COS の変換工程における変換触媒の活性維持等のために、洗浄工程を経て冷却された生成ガスが加熱工程により加熱される場合において、この加熱によりガス中に蓄えられた熱エネルギーがその後有効利用されることになり、予加熱工程のために別途系外から供給すべきエネルギーが格段に削減できるという利点が得られる。

【0066】次に、請求項 4 記載のガス精製装置では、再加熱用熱交換器による再加熱に先立って、予加熱手段により精製処理後の生成ガスが予め加熱される。このため、再加熱用熱交換器における精製処理後の生成ガスの入口温度がその分高くなり、これに伴ってこの熱交換器における精製処理前の生成ガスの出口温度もその分上昇し、結局、再加熱後の生成ガスの温度を高く実現しつつ、しかもこの熱交換器の伝熱面の最低温度を高く維持することができる。

【0067】したがって、上記再加熱用熱交換器における塩化アンモニウムの析出を回避しつつ、精製処理後のガスを最終的に高温とすることができ、湿式の精製装置でありながら高い熱効率が得られる。つまり、本発明の構成であれば、再加熱後の生成ガスの温度を例えば 340℃程度と高くする場合でも、請求項 1 に記載したような温度設定が行えるようになり、塩化アンモニウム析出によるスケールの問題が解消できる。

【0068】なお、脱硫塔から出たガスをそのまま再加熱用の熱交換器に導いて精製処理前のガスの熱で加熱するような単純な構成であれば、再加熱後のガスの温度を高温に維持しつつ、塩化アンモニウムの伝熱面への析出が起らない温度条件とすることは明らかに不可能である。というのは、脱硫塔における硫化水素の吸収性能維



持のためには、脱硫塔の温度条件は40℃程度の低温とする必要があり、その結果脱硫塔で脱硫処理された後の生成ガスも40℃程度の低温となっているためである。

【0069】また、請求項5記載のガス精製装置では、上記予加熱手段として、COSの変換器を経て脱硫塔に導入される前の生成ガスの熱で、精製処理後の生成ガスを加熱する予加熱用熱交換器が設けられている。このため、前述の形態例のようにCOSの変換器における変換触媒の活性維持等のために、洗浄塔を経て冷却された生成ガスが上記変換器の前流において加熱器により加熱される場合において、この加熱によりガス中に蓄えられた熱エネルギーがその後有効利用されることになり、予加熱のために別途系外から供給すべきエネルギーが格段に削減できるという利点が得られる。

【0070】すなわち、上記予加熱用熱交換器がなければ、COS変換器を出たガスの熱が脱硫塔（通常はその前に設けられる冷却塔）における水分の蒸発に費やされて無駄になるとともに、一方では、予加熱手段として設けられた別の加熱器においてガスの温度を40℃程度の低温から例えば180℃程度まで昇温させる必要が生じてその負荷が格段に増加するが、本発明では上記予加熱用熱交換器があることによって、このようなエネルギーの無駄が回避されて格段の省エネが図られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例である精製装置の前処理部の構成を示す図である。

【図2】同精製装置における脱硫部及び石膏回収部の構成を示す図である。

【図3】同精製装置の要部構成を示す図である。

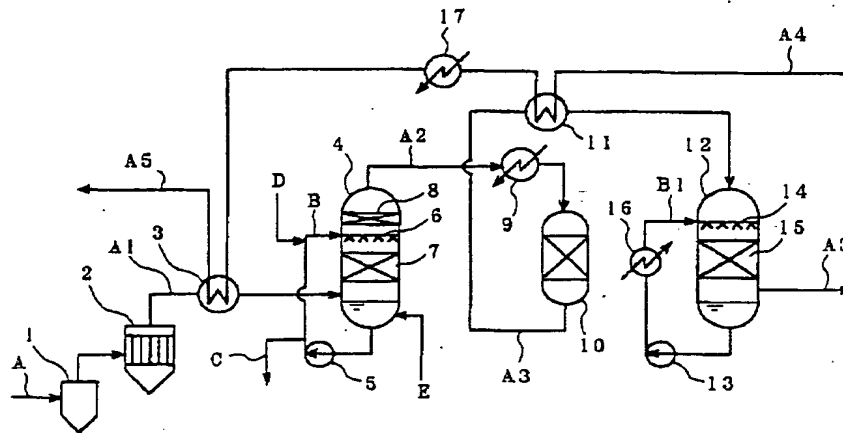
【図4】塩化アンモニウムの分解圧特性を示す図である。

【図5】温度をパラメータとした場合のCOS変換率のデータを示す図である。

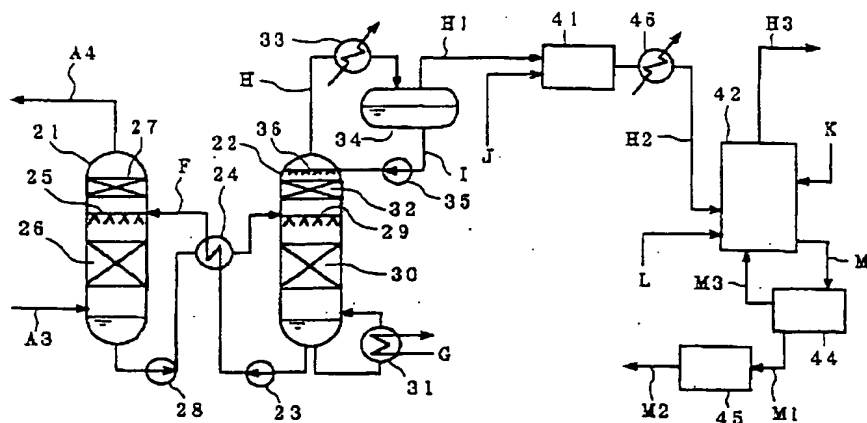
【符号の説明】

- 3 熱交換器（再加熱用熱交換器）
- 4 洗浄塔（気液接触塔）
- 9 加熱器
- 10 変換器
- 11 熱交換器（予加熱手段、予加熱用熱交換器）
- 12 冷却塔（気液接触塔）
- 17 加熱器（予加熱手段）
- 21 脱硫塔（気液接触塔）
- A, A1～A5 生成ガス
- B 洗浄液
- B1 冷却液
- F 吸収液

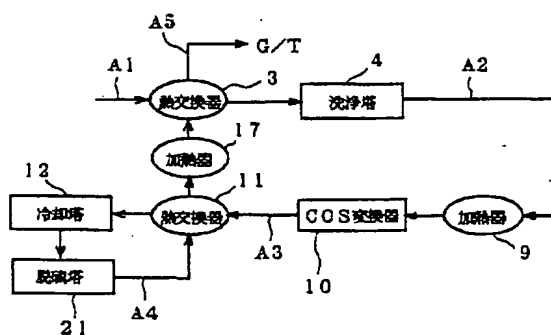
【図1】



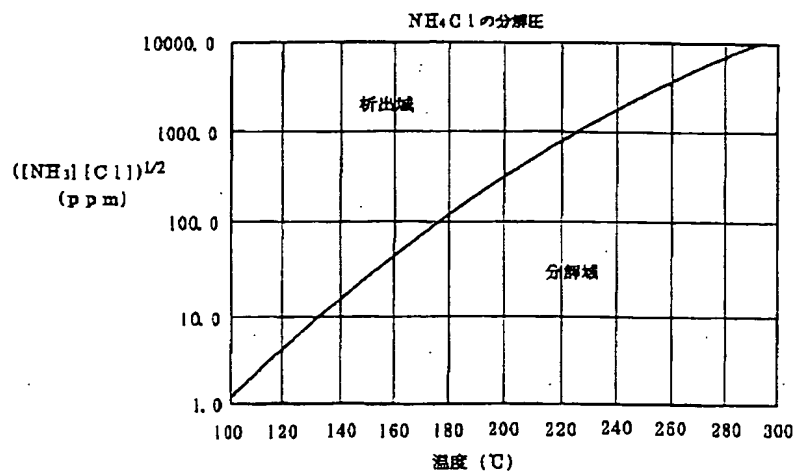
【図2】



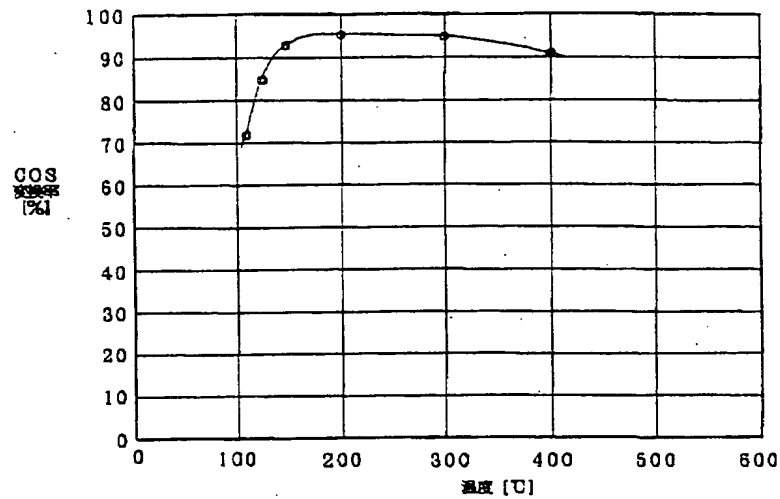
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 世良 俊邦  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 沖野 進  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内

(72)発明者 本城 新太郎  
 広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号  
 三菱重工業株式会社広島研究所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.